

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

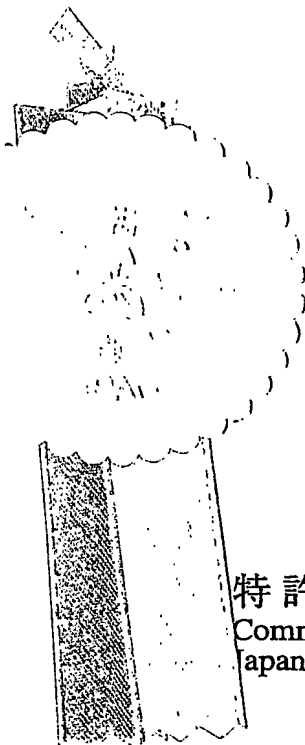
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 2 月 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 4 0 7 7 7 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 0 7 7 7 6]

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

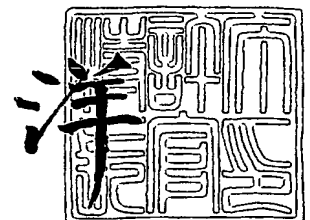
BEST AVAILABLE COPY



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2 0 0 5 年 1 月 2 0 日

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2033750237
【提出日】 平成15年12月 5日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 31/0264
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 橋本 泰宏
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 佐藤 ▲琢▼也
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 根上 卓之
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 110000040
 【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
 【代表者】 池内 寛幸
 【電話番号】 06-6135-6051
【国等の委託研究の成果に係る記載事項】 平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電技術研究開発（先進太陽電池技術研究開発）」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 139757
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0108331

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

亜鉛、酸素、硫黄及びII a 族元素を含有することを特徴とするZ n系化合物膜。

【請求項 2】

前記II a 族元素が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム又はバリウムである請求項 1 に記載のZ n系化合物膜。

【請求項 3】

亜鉛を含有するZ n化合物と、硫黄を含有するS化合物と、II a 族元素を含有するII a 族元素化合物とを水に溶かして材料溶液を調製する工程と、

所定の温度に調整された前記材料溶液と基体とを接触させて、前記基体上に亜鉛、酸素、硫黄及びII a 族元素を含有するZ n系化合物を析出させる工程と、を含むことを特徴とするZ n系化合物膜の製造方法。

【請求項 4】

前記II a 族元素化合物として、前記II a 族元素の塩化物、前記II a 族元素のヨウ化物、前記II a 族元素の臭化物、前記II a 族元素の硝酸塩、前記II a 族元素の硫酸塩又は前記II a 族元素の酢酸塩を用いる請求項 3 に記載のZ n系化合物膜の製造方法。

【請求項 5】

前記Z n系化合物を析出させる工程における前記材料溶液のp Hが、9 以上1 1 以下の範囲内である請求項 3 に記載のZ n系化合物膜の製造方法。

【請求項 6】

前記材料溶液を調製する工程で、前記水にアンモニアを更に溶かすことにより前記材料溶液のp Hを調整する請求項 3 に記載のZ n系化合物膜の製造方法。

【請求項 7】

前記材料溶液を調製する工程で、前記水にアンモニウム塩を更に溶かすことにより前記材料溶液のp Hを調整する請求項 3 に記載のZ n系化合物膜の製造方法。

【請求項 8】

前記材料溶液を調製する工程で、前記アンモニウム塩として、酢酸アンモニウム、塩化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、硫酸アンモニウムからなる群より選択される少なくとも1 種類の化合物を用いる請求項 7 に記載のZ n系化合物膜の製造方法。

【請求項 9】

前記Z n系化合物を析出させる工程で、前記材料溶液の前記所定の温度が、1 0 ℃以上1 0 0 ℃以下の範囲内である請求項 3 に記載のZ n系化合物膜の製造方法。

【請求項 1 0】

前記Z n系化合物を析出させる工程で、前記基体を前記材料溶液中に浸漬する請求項 3 に記載のZ n系化合物膜の製造方法。

【請求項 1 1】

前記材料溶液を調製する工程で、前記Z n化合物として、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、ヨウ化亜鉛及び硫酸亜鉛からなる群より選択される少なくとも1 種類の化合物を前記水に溶かす請求項 3 に記載のZ n系化合物膜の製造方法。

【請求項 1 2】

前記材料溶液を調製する工程で、前記S化合物として、チオ尿素及びチオアセトアミドからなる群より選択される少なくとも1 種類の化合物を前記水に溶かす請求項 3 に記載のZ n系化合物膜の製造方法。

【請求項 1 3】

基板と、

前記基板上に形成された導電層と、

前記導電層上に形成された、I b 族元素、III a 族元素及びVI a 族元素を含有する化合物半導体からなる光吸収層と、

前記光吸収層上に形成された、亜鉛、酸素、硫黄及びII a 族元素を含有するZ n系化合物膜と、

前記 Zn 系化合物膜上に形成された透明導電層と、
を含むことを特徴とする太陽電池。

【請求項 14】

基板と、
前記基板上に形成された透明導電層と、
前記透明導電層上に形成された、亜鉛、酸素、硫黄及び II a 族元素を含有する Zn 系化合物膜と、
前記 Zn 系化合物膜上に形成された、I b 族元素、III a 族元素及び VI a 族元素を含有する化合物半導体からなる光吸収層と、
前記光吸収層上に形成された導電層と、
を含むことを特徴とする太陽電池。

【請求項 15】

前記 II a 族元素が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム又はバリウムである請求項 13 又は 14 に記載の太陽電池。

【請求項 16】

前記 Zn 系化合物膜における前記 II a 族元素の含有率が 0.1 原子%以上 20 原子%以下の範囲内である請求項 13 又は 14 に記載の太陽電池。

【請求項 17】

前記光吸収層の前記化合物半導体が、前記 I b 族元素として Cu を含有し、前記 III b 族元素として In 及び Ga からなる群より選択される少なくとも 1 種類の元素を含有し、前記 VI b 族元素として Se 及び S からなる群より選択される少なくとも 1 種類の元素を含有する請求項 13 又は 14 に記載の太陽電池。

【請求項 18】

基板上に導電層を形成する工程と、
前記導電層上に、I b 族元素、III b 族元素及び VI b 族元素を含有する化合物半導体からなる光吸収層を形成する工程と、
亜鉛を含有する Zn 化合物と、硫黄を含有する S 化合物と、II a 族元素を含有する II a 族元素化合物とを水に溶かして材料溶液を調製する工程と、
所定の温度に調整された前記材料溶液と前記光吸収層とを接触させて、前記光吸収層上に、亜鉛、酸素、硫黄及び II a 族元素を含有する Zn 系化合物からなる Zn 系化合物膜を形成する工程と、
前記 Zn 系化合物膜上に、透明導電層を形成する工程と、
を含むことを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項 19】

基板上に透明導電層を形成する工程と、
亜鉛を含有する Zn 化合物と、硫黄を含有する S 化合物と、II a 族元素を含有する II a 族元素化合物とを水に溶かして材料溶液を調製する工程と、
所定の温度に調整された前記材料溶液と前記透明導電層とを接触させて、前記透明導電層上に、亜鉛、酸素、硫黄及び II a 族元素を含有する Zn 系化合物からなる Zn 系化合物膜を形成する工程と、
前記 Zn 系化合物膜上に、I b 族元素、III b 族元素及び VI b 族元素を含有する化合物半導体からなる光吸収層を形成する工程と、
前記光吸収層上に、導電層を形成する工程と、
を含むことを特徴とする太陽電池の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】Zn系化合物膜及び太陽電池とそれらの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、Zn系化合物膜、特にZn(O, S)系化合物膜に関する。また、本発明は、太陽電池、特にIb族元素、IIIB族元素及びVIb族元素を含有する化合物半導体からなる光吸収層を備えた太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

Ib族元素、IIIB族元素およびVIB族元素を含有する化合物半導体（カルコパイライト型構造の化合物半導体）であるCuInSe₂（CIS）又はGaを固溶したCu(In, Ga)Se₂（CIGS）からなる光吸収層を備えた薄膜太陽電池は、高いエネルギー効率を示し、かつ光照射等によるエネルギー変換効率の劣化がないという利点を有することが報告されている。

【0003】

従来のCIS太陽電池及び従来のCIGS太陽電池では、それぞれ、CIS膜及びCIGS膜上にn型半導体層を化学析出法により形成する。

【0004】

CIS膜又はCIGS膜を光吸収層として備えた従来の典型的な太陽電池は、基板と基板上に積層された裏面電極と、p型光吸収層と、バッファ層と、窓層と、透明導電層と、裏面電極と接触するp側電極と、透明導電層と接触するn側電極を含む。

【0005】

従来の太陽電池では、バッファ層には主にCdS膜が用いられてきた。しかし、Cdは有害であるため、Cdを含まないバッファ層を形成することが望まれている。そのため、Zn系化合物膜を用いたZn系バッファ層の開発が行われるようになった（例えば、非特許文献1参照）。

【非特許文献1】Jpn. Appl. Phys. Vol. 35 (1996) pp. 4383-4388、著作者：櫛屋等、題名：「アプリケーション・オブ Zn-コンパウンド バッファ レイヤー フォー ポリクリスタリン CuInSe₂ ベースド シン-フィルム ソーラー セルズ」(Application of Zn-Compound Buffer Layer for Polycrystalline CuInSe₂-Based Thin-Film Solar Cells)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来のZn系化合物膜を用いたZn系バッファ層は電気抵抗が非常に高いために、Zn系バッファ層を備えた太陽電池のエネルギー変換効率は低かった。

【0007】

そこで、本発明では、電気抵抗率の低いZn系化合物膜及びその製造方法を提供することを第1の課題とする。また、本発明では、電気抵抗率の低いZn系化合物膜をバッファ層として用いた太陽電池のエネルギー変換効率を向上させることを第2の課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の第1の課題を解決するために、本発明に係るZn系化合物膜は、亜鉛、酸素、硫黄及びIIa族元素を含有することを特徴とする。ここで、本明細書においては、族の名称は、短周期型周期表に従う。なお、「IIa族」とは、IUPACの推奨する長周期型周期表における「2族」を意味する。

【0009】

また、上記の第1の課題を解決するために、本発明に係るZn系化合物膜の製造方法は、亜鉛を含有するZn化合物と、硫黄を含有するS化合物と、IIa族元素を含有するIIa族元素化合物とを水に溶かして材料溶液を調製する工程と、所定の温度に調整された材料

溶液と基体とを接触させて、基体上に亜鉛、酸素、硫黄及びII a族元素を含有するZ n系化合物を析出させる工程と、を含むことを特徴とする。

【0010】

上記の第2の課題を解決するために、本発明に係る太陽電池は、導電層と、透明導電層と、導電層と透明導電層との間に挟まれた、I b族元素、III b族元素及びVI b族元素を含有する化合物半導体からなる光吸収層と、光吸収層と透明導電層との間に挟まれた、亜鉛、酸素、硫黄及びII a族元素を含有するZ n系化合物膜とを含む。なお、「I b族」、「III b族」及び「VI b族」とは、それぞれ、IUPACの推奨する長周期型周期表における「11族」、「13族」及び「16族」を意味する。本発明の太陽電池は、サブストレート型の太陽電池であってもよいし、スーパーストレート型の太陽電池であってもよい。

【0011】

より具体的には、本発明に係るサブストレート型の太陽電池は、基板と、基板上に形成された導電層と、導電層上に形成された、I b族元素、III a族元素及びVI a族元素を含有する化合物半導体からなる光吸収層と、光吸収層上に形成された、亜鉛、酸素、硫黄及びII a族元素を含有するZ n系化合物膜と、Z n系化合物膜上に形成された透明導電層と、を含むことを特徴とする。

【0012】

本発明に係るスーパーストレート型の太陽電池は、基板と、基板上に形成された透明導電層と、透明導電層上に形成された、亜鉛、酸素、硫黄及びII a族元素を含有するZ n系化合物膜と、Z n系化合物膜上に形成された、I b族元素、III a族元素及びVI a族元素を含有する化合物半導体からなる光吸収層と、光吸収層上に形成された導電層と、を含むことを特徴とする。

【0013】

また、上記の第2の課題を解決するために、本発明に係るサブストレート型の太陽電池の製造方法は、基板上に導電層を形成する工程と、導電層上に、I b族元素、III b族元素及びVI b族元素を含有する化合物半導体からなる光吸収層を形成する工程と、亜鉛を含有するZ n化合物と、硫黄を含有するS化合物と、II a族元素を含有するII a族元素化合物とを水に溶かして材料溶液を調製する工程と、所定の温度に調整された材料溶液と光吸収層とを接触させて、光吸収層上に、亜鉛、酸素、硫黄及びII a族元素を含有するZ n系化合物からなるZ n系化合物膜を形成する工程と、Z n系化合物膜上に、透明導電層を形成する工程と、を含むことを特徴とする。

【0014】

また、上記の第2の課題を解決するために、本発明に係るスーパーストレート型の太陽電池の製造方法は、基板上に透明導電層を形成する工程と、亜鉛を含有するZ n化合物と、硫黄を含有するS化合物と、II a族元素を含有するII a族元素化合物とを水に溶かして材料溶液を調製する工程と、所定の温度に調整された材料溶液と透明導電層とを接触させて、透明導電層上に、亜鉛、酸素、硫黄及びII a族元素を含有するZ n系化合物からなるZ n系化合物膜を形成する工程と、Z n系化合物膜上に、I b族元素、III b族元素及びVI b族元素を含有する化合物半導体からなる光吸収層を形成する工程と、光吸収層上に、導電層を形成する工程と、を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、Z n系化合物膜にII a族元素をドーブしたことにより、Z n系化合物膜の電気抵抗を低減させることができる。また、本発明によれば、電気抵抗を低減させたZ n系化合物膜をバッファ層として用いることにより、太陽電池のエネルギー変換効率を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明のZ n系化合物膜は、上述のように、Z n、O、S及びII a族元素を含有してい

る。本発明の Zn 系化合物膜は、II a 族元素として、1 種類の II a 族元素を含む構成であってもよいし、異なる複数種類の II a 族元素を含む構成であってもよい。Zn 系化合物膜は、II a 族元素が、Mg、Ca、Sr 及び Ba であることが好ましい。これらの元素を添加すると Zn 系化合物膜の電気抵抗を良好に低減できるからである。

【0017】

本発明の Zn 系化合物膜の製造方法においては、上述のように、水に Zn 化合物、S 化合物及び II a 族元素化合物を溶解させた材料溶液（水溶液）を用いて、Zn 系化合物膜を基体上に液相で成長させる方法を適用する。この製造方法によれば、Zn、O、S、II a 族元素を含有する Zn 系化合物膜を製造することができる。ここで、Zn 系化合物膜の構成元素である O（酸素）は、少なくとも溶媒を構成する水分子（H₂O）から供給されることに注意を要する。材料溶液は、アンモニア、アンモニウム塩等を更に溶解させた溶液であってもよい。

【0018】

材料溶液としては、例えば、II a 族元素化合物として、1 種類の II a 族元素を含有する 1 種類の化合物、1 種類の II a 族元素を各々に含有する複数種類の化合物、複数種類の II a 族元素を含有する 1 種類の化合物又は複数種類の II a 族元素を含有する複数種類の化合物を溶解した溶液が挙げられる。また、材料溶液としては、例えば、Zn 化合物として、Zn を含有する 1 種類の化合物又は Zn を各々に含有する複数種類の化合物を溶解させた溶液、及び、S 化合物として、S を含有する 1 種類の化合物又は Zn を各々に含有する複数種類の化合物を溶解させた溶液が挙げられる。

【0019】

本発明の Zn 系化合物膜の製造方法において、II a 族元素化合物として、II a 族元素の塩化物、II a 族元素のヨウ化物、II a 族元素の臭化物、II a 族元素の硝酸塩、II a 族元素の硫酸塩又は II a 族元素の酢酸塩を用いることができる。

【0020】

本発明の Zn 系化合物膜の製造方法では、Zn 系化合物を析出させる工程における材料溶液の pH が、9 以上 11 以下の範囲内であることが好ましい。材料溶液の pH がこの範囲内であれば、高品質な Zn 系化合物膜を製造できるからである。なお、材料溶液の pH は材料溶液の温度により変化することに注意を要する。

【0021】

材料溶液の pH は、例えば、アンモニア及び／又はアンモニウム塩を材料溶液に溶解させることによって調整することができる。また、アンモニア及び／又はアンモニウム塩を材料溶液に溶解させることによって Zn が錯体を形成する。錯体が形成されることによって Zn が安定化されるため、膜形成反応が穏やかに進行し、緻密で高品質の Zn 系化合物を形成することができる。したがって、材料溶液を調製する工程で、水にアンモニアを更に溶かすことにより材料溶液の pH を調整することが好ましい。アンモニアを溶解した材料溶液を用いれば、本発明の Zn 系化合物膜を効率よく製造することができるからである。また、材料溶液を調製する工程で、水にアンモニウム塩を更に溶かすことにより材料溶液の pH を調整することが好ましい。アンモニアとアンモニウム塩とを溶解した材料溶液を用いれば、Zn 系化合物膜の下地層（基体）にダメージを与えずに本発明の Zn 系化合物膜を効率よく製造することができるからである。本発明の Zn 系化合物膜の製造方法では、例えば、アンモニウム塩として、酢酸アンモニウム、塩化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、硫酸アンモニウムからなる群より選択される少なくとも 1 種類の化合物を用いることができる。

【0022】

本発明の Zn 系化合物膜の製造方法では、Zn 系化合物を析出させる工程における材料溶液の所定の温度が、10℃以上 100℃以下の範囲内であることが好ましい。材料溶液の温度がこの範囲内であれば、高品質な Zn 系化合物膜を製造できるからである。

【0023】

材料溶液と基体とを接触させる際には、基体の表面に材料溶液を塗布してもよいし、基

体の一面を含む基体の一部のみを材料溶液に接触させてもよいし、基体を材料溶液に浸漬させてもよい。本発明のZn系化合物膜の製造方法では、Zn系化合物を析出させる工程で、基体を材料溶液中に浸漬することが好ましい。浸漬方法を適用すれば、均質なZn系化合物膜を製造できるからであり、また、浸漬時間を制御することによって、簡便に、Zn系化合物膜の膜厚を制御することもできるからである。

【0024】

本発明のZn系化合物膜の製造方法において、材料溶液を調製する工程で、Zn化合物として、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、ヨウ化亜鉛及び硫酸亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種類の化合物を水に溶かすことができる。

【0025】

本発明のZn系化合物膜の製造方法において、材料溶液を調製する工程で、S化合物として、チオ尿素及びチオアセトアミドからなる群より選択される少なくとも1種類の化合物を水に溶かすことができる。

【0026】

本発明の太陽電池は、上述のように、光吸収層と透明導電層との間に本発明のZn系化合物膜を備えた構成である。なお、本発明のZn系化合物膜は、太陽電池におけるバッファ層として機能する。この構成であれば、バッファ層の電気抵抗を低減できることにより、エネルギー変換効率を向上させることができる。

【0027】

本発明の太陽電池は、上述のように、本発明のZn系化合物膜をバッファ層として備えた構成である。本発明のZn系化合物膜は、IIa族元素を含まない従来のZn系化合物膜に比べて電気抵抗が小さいため、太陽電池のエネルギー変換効率を向上させることができる。

【0028】

本発明の太陽電池では、IIa族元素が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム又はバリウムである構成とすることが好ましい。また、本発明の太陽電池では、Zn系化合物膜におけるIIa族元素の含有率が0.1原子%以上20原子%以下の範囲内である構成とすることが好ましい。IIa族元素の含有率がこの範囲であれば、太陽電池のバッファ層として良好に機能するからである。

【0029】

本発明の太陽電池では、光吸収層の化合物半導体が、Ib族元素としてCuを含有し、IIIb族元素としてIn及びGaからなる群より選択される少なくとも1種類の元素を含有し、VIb族元素としてSe及びSからなる群より選択される少なくとも1種類の元素を含有する構成とすることができる。

【0030】

本発明の太陽電池の製造方法は、上述のように、バッファ層として機能するZn系化合物膜の形成において、本発明のZn系化合物膜の製造方法を適用する。なお、本発明の太陽電池を製造において、Zn系化合物膜を形成する工程以外については、公知のいかなる技術を用いてもよい。

【0031】

本発明の太陽電池の製造方法によれば、Zn系化合物膜におけるIIa族元素の含有率やZn系化合物膜の膜厚を制御することにより、所望の電気抵抗を有するZn系化合物膜を形成することができる。Zn系化合物膜におけるIIa族元素の含有率は、材料溶液に溶解させるIIa族元素化合物の濃度やZn化合物の析出における材料溶液の温度によって制御することができる。

【実施例1】

【0032】

実施例1では、CuInSe₂薄膜を表面に有する基体と、材料溶液とを接触させることにより、基体のCuInSe₂薄膜上にZn系化合物膜を製造する場合について説明する。

【0033】

まず、スパッタリング法を適用して、ガラス基板上にMo膜を形成した。その後、Mo膜上にCuInSe₂薄膜を形成した。これにより、基体の作製が完了した。

【0034】

次に、亜鉛を含有するZn化合物（塩）である塩化亜鉛（ZnCl₂）と、硫黄を含有するS化合物であるチオ尿素（NH₂CSNH₂）と、Caを含有するIIa元素化合物である塩化カルシウム（CaCl₂）と、塩化アンモニウム（NH₄Cl）とを水に溶解させて、Zn系化合物膜を形成するための材料溶液を調製した。材料溶液は、塩化亜鉛の濃度が0.01mol/L、チオ尿素の濃度が0.2mol/L、塩化カルシウムの濃度が0.0001mol/L、塩化アンモニウムの濃度が0.5mol/Lとなるように調整された。ここで、「mol/L」は、1リットル当りのモル数を意味する。材料溶液を調製した後に、材料溶液を入れた容器を85℃に保たれた温水槽に静置して、材料溶液の温度を85℃に調整した。材料溶液の温度が安定した後に、CuInSe₂薄膜を有する基体を、約20分間、材料溶液に浸漬した。その後、材料溶液から基体を引き上げ、引き続き、純水で洗浄した。これにより、Zn系化合物膜の製造が完了した。

【0035】

本実施例1のZn系化合物膜の組成をX線光電子分光分析法で分析した。この分析において、Zn系化合物膜からZn、O、Sが検出された。また、Oの1s軌道の結合エネルギーを測定することにより、Zn系化合物膜中におけるOがO単独とOHとの二つの状態で存在していることがわかった。また、高周波発光分析装置（ICP）により分析したところ、Zn系化合物膜には、Caが含まれていることがわかった。各元素の濃度は、Znが約33原子%であり、Oが約33原子%であり、Sが約12%原子であり、Hが約22原子%であり、Caが約0.5原子%であった。

【0036】

上記の製造方法に従えば、基体のCuInSe₂薄膜上にZn（O，OH，S）：Ca膜を容易に製造することができた。

【実施例2】

【0037】

実施例2では、Cu（In，Ga）Se₂薄膜を表面に有する基体と、材料溶液とを接触させることにより、基体のCu（In，Ga）Se₂薄膜上にZn系化合物膜を製造する場合について説明する。

【0038】

まず、スパッタリング法を適用して、ガラス基板上にMo膜を形成する。その後、Mo膜上にCu（In，Ga）Se₂薄膜を形成した。これにより、基体の作製が完了した。

【0039】

次に、亜鉛を含有するZn化合物（塩）である酢酸亜鉛（Zn（CH₃COO）₂）と、硫黄を含有するS化合物であるチオ尿素（NH₂CSNH₂）と、Baを含有するIIa元素化合物である塩化バリウム（BaCl₂）と、アンモニア（NH₃）と、酢酸アンモニウム（CH₃COONH₄）とを水に溶解させて、材料溶液を調製した。材料溶液は、酢酸亜鉛の濃度が0.01mol/L、チオ尿素の濃度が0.2mol/L、塩化バリウムの濃度が0.0001mol/L、アンモニアの濃度が0.5mol/L、酢酸アンモニウムの濃度が0.1mol/Lとなるように調整された。材料溶液を調製した後に、材料溶液を入れた容器を85℃に保たれた温水槽に静置して、材料溶液の温度を85℃に調整した。材料溶液の温度が安定した後に、Cu（In，Ga）Se₂薄膜を有する基体を、約20分間、材料溶液に浸漬した。その後、材料溶液から基体を引き上げ、引き続き、純水で洗浄した。これにより、Zn系化合物膜の製造が完了した。

【0040】

本実施例2のZn系化合物膜の組成をX線光電子分光分析法で分析した。この分析において、Zn系化合物膜からZn、O、Sが検出された。また、Oの1s軌道の結合エネルギーを測定することにより、Zn系化合物膜中におけるOがO単独とOHとの二つの状態

で存在していることがわかった。また、高周波発光分析装置 (ICP) により分析したところ、Zn系化合物膜には、Baが含まれていることがわかった。各元素の濃度は、Znが約33原子%であり、Oが約33原子%であり、Sが約12%原子であり、Hが約22原子%であり、Baが約0.3原子%であった。

【0041】

上記の製造方法に従えば、Cu(In, Ga)Se₂薄膜上にZn(O, OH, S):Ba膜を容易に製造することができた。

【実施例3】

【0042】

本実施例3では、バッファ層として上記実施例1のZn系化合物膜を備えた太陽電池の一例について、図1を参照しながら説明する。

【0043】

図1に示された太陽電池は、サブストレート型の太陽電池であって、ガラス基板11(基板)と、ガラス基板11上に形成されたMo膜12(導電層)と、Mo膜12の一部の表面上に形成されたCu(In, Ga)Se₂膜13(光吸収層)と、Mo膜12の他の一部の表面上に形成されたp側取り出し電極17と、Cu(In, Ga)Se₂膜13上に形成されたZn(O, OH, S):Ca膜14(Zn系化合物膜)と、Zn(O, OH, S):Ca膜14上に形成されたZnO膜15(窓層)と、ZnO膜15上に形成されたITO膜16(透明導電層)と、ITO膜16の一部の表面上に形成されたn側取り出し電極18とを含む。

【0044】

図1に示された太陽電池は以下のようにして製造された。まず、ガラス基板11を準備する。次に、スパッタリング法を適用して、ガラス基板11の全面に、導電層(裏面電極)としてMo膜12(膜厚1μm)を形成した。次に、Mo膜12の全面に、Cu(In, Ga)Se₂膜13(膜厚2μm)を蒸着法によって形成した。次に、上記の実施例1と同じ方法によって、Zn(O, OH, S):Ca膜14(膜厚100nm)をCu(In, Ga)Se₂膜13の全面に形成した。次に、Zn(O, OH, S):Ca膜14の全面に、ZnO膜15(膜厚100nm)をスパッタリング法によって形成した。次に、ZnO膜15の全面に、ITO膜16(膜厚100nm)をスパッタリング法によって形成した。ZnO膜15及びITO膜16を形成するためのパッタリングは、ガス圧が1.07Pa(8×10⁻³Torr)であるアルゴンガス雰囲気中で、500Wの高周波パワーをターゲットに印加して行った。次に、ITO膜16を形成した後に、フォトリソグラフィ技術及びエッチング技術を用いて、Mo膜12の一部を露出させた。次に、ITO膜16の表面及びMo膜12のエッチングにより露出した表面を覆うように、NiCr膜を電子ビーム蒸着法によって形成し、引き続き、Au膜を電子ビーム蒸着法によってNiCr膜の全面に形成した。次に、フォトリソグラフィ技術及びエッチング技術を用いて、NiCr膜とAu膜との積層体をパターニングして、p側取り出し電極17(膜厚350nm)とn側取り出し電極18(膜厚350nm)とを形成した。これにより、図1に示された太陽電池が完成した。

【0045】

図1に示された太陽電池に、AM(エアマス)が1.5であり、強度が100mW/cm²である擬似太陽光を照射して、太陽電池特性を測定した。その結果、開放電圧が0.65Vであり、短絡電流が34.8mA/cm²であり、曲線因子が0.67であり、エネルギー変換効率が15.2%であった。

【0046】

比較のために、Zn(O, OH, S):Ca膜14に代えてZn(O, OH, S)膜を形成した以外は、図1に示された太陽電池と同じ方法で比較例の太陽電池を製造した。なお、Zn(O, OH, S)膜は、材料溶液に塩化カルシウムを溶解させなかったこと以外は、Zn(O, OH, S):Ca膜14と同じ方法で形成した。

【0047】

比較例の太陽電池に対しても、図1に示された太陽電池に対する測定方法と同一の方法によって太陽電池特性を測定したところ、開放電圧が0.45Vであり、短絡電流が20.8mA/cm²であり、曲線因子が0.44、エネルギー変換効率が4.1%であった。

【0048】

比較例の太陽電池に対する太陽電池特性は、図1に示された太陽電池に比べて劣っている。この劣化は、Zn(O, OH, S)膜を形成する際の材料溶液中のアンモニア濃度が非常に高くなり、Cu(In, Ga)Se₂膜が製造過程でダメージを受けたことによる。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明は、太陽電池の特性、特にエネルギー変換効率を向上させるために利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

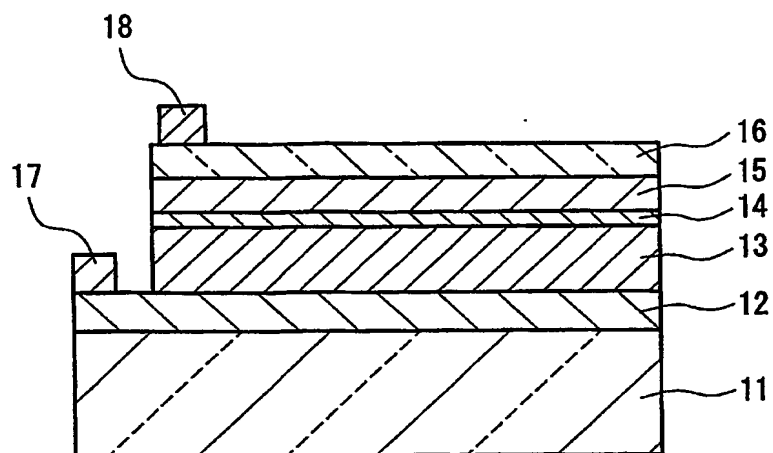
【図1】図1は、本発明の太陽電池の構成を表わす断面図である。

【符号の説明】

【0051】

- 11 ガラス基板（基板）
- 12 Mo膜（導電層）
- 13 Cu(In, Ga)Se₂膜（光吸収層）
- 14 Zn(O, OH, S):Ca膜（Zn系化合物膜）
- 15 ZnO膜（窓層）
- 16 ITO膜（透明導電層）
- 17 p側取り出し電極
- 18 n側取り出し電極

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電気抵抗率の低い Z n 系化合物膜を提供する。また、電気抵抗率の低い Z n 系化合物膜を太陽電池のバッファ層として用いて、太陽電池のエネルギー変換効率を向上させる。

【解決手段】 Z n 系化合物膜を、亜鉛、酸素、硫黄及び II a 族元素を含有する構成とする。また、太陽電池を、基板 1 1 と、基板 1 1 上に形成された導電層 1 2 と、導電層 1 2 上に形成された I b 族元素、III a 族元素及び VI a 族元素を含有する化合物半導体からなる光吸収層 1 3 と、光吸収層 1 3 上に形成された亜鉛、酸素、硫黄及び II a 族元素を含有する Z n 系化合物膜 1 4 と、Z n 系化合物膜 1 4 上に形成された透明導電層 1 6 とを含む構成とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 4 0 7 7 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017756

International filing date: 30 November 2004 (30.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-407776
Filing date: 05 December 2003 (05.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse